

## 低圧不活性ガス雰囲気ろう付けに関する研究

著者	坂本 昭
号	1027
発行年	1988
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/11960">http://hdl.handle.net/10097/11960</a>

氏 名	さか もと あきら 坂 本 昭
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和63年12月14日
学位授与の根拠法規	学位規則第5条第2項
最 終 学 歴	昭和36年3月 東北大学工学部金属工学科卒業
学 位 論 文 題 目	低圧不活性ガス雰囲気ろう付に関する研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 井川 克也      東北大学教授 桑名 武 東北大学教授 渡辺 龍三

## 論 文 内 容 要 旨

真空炉中ろう付は、1950年代の後半に、超耐熱合金、特にTi, Al, Nbなどの活性金属を含む $\gamma'$ 析出型合金の高温ろう付において、その水素雰囲気ろう付に対する優位性が示されて以来、冷却壁真空炉の進歩とあいまって発展し、今日では多くの工業分野で広く使用されている。

しかし、真空中加熱においては、蒸気圧の高い金属の蒸発損失が起こる。ろう付においてこの蒸発を利用する例として、蒸気圧の高い融点低下元素を含むろう材でろう付を行い、継手の再溶融温度を高める方法や、アルミニウムの真空ろう付におけるMg蒸気ゲッタ作用の利用などがあるが、一般には、ろう付や母材に含まれるMn, Ag, Cu, Crなど蒸気圧の高い元素の蒸発が問題となる。蒸発速度は、蒸気圧つまり温度の関数であり、蒸発量は時間に依存するため、特に高温、長時間のろう付サイクルの場合、問題となる。

これに対しては、従来、真空中へ不活性ガスを導入して、炉内圧を高め蒸発を抑制する方法が行われていたが、制御圧力も高々10Pa台までであり、蒸発抑制もまた、“雰囲気よりの汚染防止”も不十分であった。

著者は、この問題点を克服すべく研究を進め、まず真空中に高純度の不活性ガスの連続流を導入する方式の“低圧不活性ガス制御雰囲気”につき、易蒸発元素の蒸発抑制とろう付性の観点から調べ、更に炉気と母材表面の反応との関係につき検討した。ついで、本雰囲気制御方式でろう付した代表的な高温ろう付継手の主として強度特性を評価した。

高温ろう付として最も多用されているニッケルろう付について、その問題点である接合部に生成する脆化相に対して、生成防止のためにろう付プロセスにつき検討した。更に実部品への適用を前

提に拡散ろう付の研究に拡張した。

以上の結果に基づいて本邦最大級の大型ろう付炉に本方式の雰囲気制御を適用し、H-I ロケット第2段用液体酸素液体水素エンジンに装着されるノズルスカートをはじめ液体ロケットエンジンや航空エンジンの部品の高温ろう付に実用化した。

また、アルミニウムろう付の分野では、半連続真空ろう付炉による自動車エアコンの熱交換器等の大量生産が行われており、製造技術としては確立された感がある。しかし最近、耐食性の点で犠牲陽極効果を与えるためにフィン材に添加したZnの蒸発損失が問題となっている。そこでZnの蒸発制御手段として、低圧不活性ガス雰囲気制御を適用し、ろう付性に及ぼす雰囲気制御の効果を調べ、有効なプロセスを開発した。

本論文は、全編9章よりなっている。以下に各章ごとについて概要を記す。

## 第1章 総 論

本章においては、本研究の目的、着眼点、技術動向を述べ、著者の研究の位置づけを明らかにしている。

## 第2章 低圧不活性ガス雰囲気ろう付におけるぬれ

真空炉中へ高純度のArの連続流を導入することにより、雰囲気の不純物分圧を低いレベルに維持することができ、Arの流量および炉内圧を適切に設定することにより良好なぬれ性、ろう付性を得るとともにろう材成分の易蒸発元素の抑制をすることができる。結果を要約すると次のとおりである。

- (1) Ar流量を一定とすれば、ぬれ性はろう付雰囲気の圧力を低くするほど向上する。雰囲気の圧力を一定とすれば、ぬれ性は導入ガスの流量を大きくするほど向上する。
- (2) Ag-10Pdろう材／固溶体型合金のろう付においては、ろう材中のAgの蒸発はろう付雰囲気圧力を2.0kPa(15torr)以上にすれば数%以下に抑えられ、高品質のろう付が可能となる。
- (3) BAu-4およびBNiろう材／ $\gamma'$ 析出型合金のろう付においては、Arの流量を適正にすれば、雰囲気圧力13~133Pa(0.1~1torr)で $1.33 \times 10^{-2}$ Pa( $1 \times 10^{-4}$ )の高真空と同等のぬれ性、ろう付性が得られる。
- (4) 熔融ろうと母材のぬれ性に関する新しい評価法を提案した。すなわち、従来の簡便であるが普遍性のない“広がり面積法(JIS法)”を発展させた無次元の“広がり指数”なる尺度である。合理的ではあるが工業的に難点のあった“凝固接触角法”に対してこれの関係づけを行い、有効性を示した。

## 第3章 低圧不活性ガス雰囲気ろう付の炉気の検討

低圧活性ガス雰囲気ろう付における炉気につき検討した結果を要約すると次のとおりである。

- (1) 真空炉中へ高純度Arの連続流を導入することにより、加熱途上の673K(400℃)付近か

ら起こるCO量の上昇を制御するのに有効に働き、その結果母材の表面反応を抑制する。なぜなら、加熱途上の低温域で生成した表面酸化膜は、炉気のCO分圧が低いほど固溶炭素により容易に還元されると考えられるからである。

- (2) SUS 304 ステンレス鋼の  $1.3 \times 10^{-2} \text{Pa}$  ( $1 \times 10^{-4} \text{torr}$ ) の真空および  $13 \text{Pa}$  ( $0.1 \text{torr}$ ) - Ar 雰囲気中加熱の表面反応層はクロムおよび鉄の酸化物から成るが、クロム酸化物が支配的である。
- (3) 17-7 PH ステンレス鋼の場合、 $13 \text{Pa}$  ( $0.1 \text{torr}$ ) - Ar 雰囲気中加熱材の表面反応層はアルミニウムおよびクロムの酸化物から成る。一方、 $1.3 \times 10^{-2} \text{Pa}$  ( $1 \times 10^{-4} \text{torr}$ ) の真空中加熱材ではクロム酸化物が優勢的で、アルミニウム酸化物が殆ど認められない。これはアルミニウム亜酸化物の蒸発に起因するものと考えられる。
- (4) A286 は炉気との反応が顕著であり、表面反応層はチタン酸化物とチタン炭化物から成る。反応層の外側域にチタン酸化物の濃度のピークが、内側域にチタン炭化物の濃度のピークが形成される。

#### 第4章 高温ろう付継手の強度特性

低圧不活性ガス雰囲気制御方式を適用してろう付した代表的な高温ろう付継手について、その強度特性をAWS法による剪断試験により評価した。得られた結果を要約すると次のとおりである。

- (1) 高温銀ろうはろう付時のAgの蒸発により、ろう組成の変化が起こるので継手の強度特性がろう付雰囲気圧力の影響を受けやすい。Ag-10Pdろう付継手では、雰囲気圧力が低く、Agが蒸発するところのPdが富化しその結果、継手強度が向上する。しかし、Ag-21Cu-25Pdろう付継手では、2%（重量）程度のろう材の蒸発損失があっても継手の強度特性は変わらなかった。
- (2) BAu-4ろう付継手は継手間げきに鈍感であるが、ニッケルろう付継手は間げきに敏感であり間げきが広いほど継手強度は低下する。これは間げきが広いほどろう層中央部やフィレット部に金属間化合物が多量に晶出することに因る。
- (3) 重ね継手の荷重負担能（load carrying capacity）は、母材／ろう材の組合わせにおいて、母材と熔融ろうの界面反応が穏やかな系では重ね代比をある値以上に採れば母材と全く同等となる。これに対して界面反応の激しい系では、ろうフィレット部の母材表層部が劣化するので、この部分で母材引張破断となり、母材の引張強さには達しない。
- (4) 高温でAWS法による剪断試験を試み、Hastelloy XのBAu-4、Ag-10PdおよびBNi-2ろう付継手、およびSUS347/Au-25Pd-25Ni継手の973K（700℃）までの高温強度特性を評価した。973K（700℃）では、Hastelloy X/BNi-2およびSUS347/Au-25Pd-25Ni継手が優れた特性を示した。

#### 第5章 ニッケルろうによる高温ろう付のプロセスの最適化

ニッケルろうによる高温ろう付について、継手のマイクロ組織に及ぼすろう付プロセス要因の影響を検討した。得られた結果を要約すると次のとおりである。

- (1) ろう付パラメータ,  $T^{1/2}(20+\log t)$  を提案した。このパラメータと共晶を生成しない継手間げきの最大値の対数との間には直線関係がある。
- (2) 等温凝固幅の計算値と実験値は、融点低下元素としてSiのみを含むBNi-5では良い一致をみたが、Bを含むMicrobrazе #150およびBNi-1aでは一致しない。
- (3) Bはろう層から母材へ拡散し、母材域に硼化物として析出する。その結果母材域のBの濃度は、等温凝固した継手部よりも高くなる。
- (4) 同一継手間げきでは、共晶のない継手を得るためには、BNi-5では高い値のろう付パラメータを必要とするがBNi-1aではパラメータは低い値となる。#150ではこれらの中間の値となる。

## 第6章 ニッケル基超合金の拡散ろう付におけるインサート金属の検討

ニッケル基超合金 Inconel 713Cを対象として拡散ろう付のインサート金属について検討した結果、次の知見を得た。

- (1) Ni-14.5Cr-3.5Bのニッケルろう付の粉末にNi(またはCo)粉末とTiH<sub>2</sub>粉末をブレンドした粉末コンポジットテープをインサート金属として、1473K-72ks(1200°C-20h)の接合加熱で母材なみの高温強度を有する継手が得られた。
- (2) Ni-15Cr-4Bの非晶質金属箔は同一組成系の粉末コンポジットテープに比べて優れた適用性を示し、1473K-54ks(1200°C-15h)の接合加熱で母材と同等の高温強度およびストレス・ラプチャ特性が得られた。本系インサート金属の場合もNi箔による液相希釈効果が認められた。

## 第7章 航空・宇宙機器への低圧不活性ガス雰囲気ろう付の実用化

第2章および第3章の研究成果に基づき、仕様を設定した真空-低圧不活性ガス雰囲気制御方式の大型ろう付炉を用い、航空・宇宙機器に本方式のろう付を適用し、その実用性を確認した。

その実例として、液体ロケットエンジンノズルスカートおよび燃焼質の高温銀ろう/金ろう段階ろう付および航空機用ターボファンエンジンのハニカムシールのニッケルろう付について述べた。

## 第8章 アルミニウムろう付への低圧不活性ガス雰囲気制御の適用

アルミニウム合金の真空ろう付におけるZnの蒸発問題を解決するために、Mg含有ブレージングシートおよびZn含有ベア材を用い、低圧窒素ガス雰囲気でのろう付を試行し、ろう付性に及ぼす雰囲気制御の影響を調べた結果、次の知見を得た。

- (1) 炉内圧を一定とすれば、ろう付性はN<sub>2</sub>の流量を大きくするほど向上する。
- (2) 同一炉内圧ならば、N<sub>2</sub>流量を大きくするほどMgの蒸発は促進される。
- (3) 炉内圧を5.32kPa(40torr)に高めても、N<sub>2</sub>の流量を的確に設定すれば、良好なろう付性が得られる。
- (4) 炉内圧5.32kPaでのろう付後のZn含有ベア材のZn残留濃度は0.4mass%であり、犠牲陽

極材として十分な値である。

- (5) 炉内圧5.32kPaでのろう付時の炉内雰囲気モニタ分析の結果、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2$ および $\text{CO}_2$ 分圧は $\text{N}_2$ 流量依存性を示さず、またこの場合ろう付性と $\text{H}_2\text{O}$ 分圧との関連性は認められない。

## 第9章 総 括

本研究で得られた結果を総括して述べている。

## 審 査 結 果 の 要 旨

真空炉中ろう付は耐熱合金の高温ろう付を始め、多くの分野で使用されている。しかしろう材や母材に蒸気圧の高い元素が含まれていると、その蒸発が起これ種々の問題を生ずる。これに対して従来は、真空中へ不活性ガスを導入して炉内圧を高め蒸発を抑制する方法が行われていたが、制御圧力も高々10 Pa 台までであり、蒸発抑制及び雰囲気による汚染防止も不十分であった。本論文はこれらの問題を克服するために行った研究成果をまとめたもので、全編9章より成る。

第1章は緒論である。

第2章では、真空炉中へ高純度Arの連続流を導入することによって得られる効果について述べている。母材に対するろう材のぬれ性は、Ar流量一定では雰囲気圧力が低いほど、雰囲気圧一定ではAr流量の大きいほど向上する。Ag-Pdろう材の場合、雰囲気圧を2 kPa以上にすればAgの蒸発は数%以下に抑えられ高品質のろう付が可能になる。また、ぬれ性に関する新しい評価法として「広がり指数」という尺度を提案して接触角との関係を求め有効性を検証している。

第3章では、炉内ガスについて検討している。真空炉中へAr連続流を導入すると加熱途上の673K付近から起こるCO分圧の上昇が抑制され、低温域で生成した表面酸化膜が母材中の固溶炭素により容易に還元され、その結果良好なろう付性が得られることが分かった。

第4章では、ろう付継手の強度特性について述べている。Ni-Cr-Siろう付継手強度は間隙に敏感で、継手間隙が広いほどろう層中央部やフィレット部に金属間化合物が晶出し強度が低下する。

第5章では、このような強度低下を起さないための温度と時間に関するろう付パラメータを提案し、これとろう材の種類、継手間隙の関係を求め、ろう付プロセスの最適化を図っている。これは有用な知見である。

第6章では、Ni基超合金の接合にNiろう材粉末を主体としたテープ又はNi-Cr-B系非晶質金属箔をインサート材に用い、液相拡散接合して良い結果を得た。

第7章では、本方式の大型ろう付炉を用い、ロケットエンジンなどの大型航空・宇宙機器のろう付に成功した実例を示している。

第8章では、Al合金の真空ろう付におけるZnの蒸発を抑えるために、低圧窒素ガス雰囲気でのろう付を行い好結果を得ている。

第9章は総括である。

以上要するに本論文は、低圧不活性ガス雰囲気ろう付法を開発し、高温ろう付における易蒸発元素の蒸発抑制とろう付性の改善に成功した経緯をまとめたもので、材料工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。